

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-275568  
 (43) Date of publication of application : 30. 09. 1994

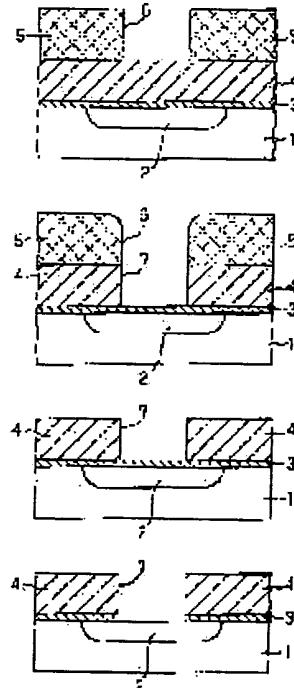
(51) Int. CI. H01L 21/302

(21) Application number : 05-060755 (71) Applicant : SONY CORP  
 (22) Date of filing : 19. 03. 1993 (72) Inventor : KADOMURA SHINGO

## (54) DRY ETCHING METHOD

## (57) Abstract:

PURPOSE: To etch an SiO<sub>2</sub> layer by maintaining a high selection ratio against an Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer.  
 CONSTITUTION: In a dry etching device which can generate high-density plasma having an ion density of  $\geq 10^{11}$  ions/cm<sup>3</sup>, the fluorocarbon (FC) gas expressed by a general formula, C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (where,  $y \leq x+2$ ), is used. Since the gas is highly dissociated in such high-density plasma as ECR plasma, etc., CF<sub>+</sub> can be efficiently generated from a C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> gas which only yields the deposition of a carbon polymer in the conventional RF plasma, etc., and an Si<sub>2</sub> interlayer insulating film 4 can be etched at a high speed. Since the FC gas has a high C/F ratio, F\* is not generated excessively and high selectivity can be obtained against a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> base film 3. When the SiO<sub>2</sub> layer is etched by using the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer as a mask, on the contrary, high mask selectivity is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02. 12. 1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3252518  
[Date of registration] 22.11.2001  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Ion density is 1011 ion / cm<sup>3</sup>. The dry etching method characterize by \*\*\*\*\*  
alternatively the silicon oxide system material layer which was made to generate the plasma of the  
etching gas which makes a subject the fluorocarbon system compound express with a general formula  
 $C_x F_y$  (however, x and y are the natural numbers and fill the relation of  $y \leq x + 2$ ), and was formed on  
the silicon nitride system material layer within the etching system which can generate the above  
plasma. [Claim 2] ion density be 1011 ion / cm<sup>3</sup>. the dry etching method characterize by to make the  
plasma of the etching gas which make a fluorocarbon system compound a subject for the fluorocarbon  
system compound express with a general formula  $C_x F_y$  (however, x and y be the natural numbers  
and fill the relation of  $y \leq x + 2$ ) generate, and to etch a silicon oxide system material layer within the  
etching system which can generate the above plasma by use as a mask the silicon nitride system  
material layer by which patterning be carried out to the predetermined configuration.  
[Claim 3] The dry etching method according to claim 1 or 2 characterized by the aforementioned  
fluorocarbon system compound being hexafluoro benzene.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method of etching, while securing a selection ratio greatly especially between a silicon-nitride system material layer and a silicon-oxide system material layer about the dry etching method applied in the manufacture field of a semiconductor device etc.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Generally as a component of the layer insulation film in a silicon device, the silicon-oxide (SiO<sub>x</sub>; typically x= 2) film is used widely also in the silicon compound layer. SiO<sub>x</sub> The dry etching of a layer insulation film is technology with which a mass-production line also came to be temporally applied from per manufacture of about 64 KDRAM(s) and which matured.

[0003] The above-mentioned dry etching is CHF<sub>3</sub>, and CF<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> from the former. A mixed stock, CF<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> A mixed stock, and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> / CHF<sub>3</sub> The etching gas made into the subject of composition of a fluorocarbon system compound, such as a mixed stock, has been used. For this, C atom contained in (a) fluorocarbon system compound is SiO<sub>x</sub>. A large C-O combination of the binding energy between atoms is generated on the surface of a layer. (b) SiO<sub>2</sub> with the work which cuts or weakens Si-O combination CF<sub>x</sub>+ which is the main etching kind of a layer (typically x= 3) Are generable. By furthermore controlling the C/F ratio (ratio of C atomic number and F atomic number) of (c) etching system of reaction, the alimentation of carbon system polymer is optimized and it is based on the reason of \*\* for the ability to attain high selectivity to a resist mask or a furring layer.

[0004] In addition, the furring layer said here mainly points out silicon system material layers, such as a silicon substrate, a polysilicon contest layer, and a polycide film.

[0005] On the other hand, it is the insulator layer material by which a silicon nitride (Six Ny; especially x= 3, y= 4) is also applied to a silicon device. Six Ny Also to the dry etching of a layer, it is SiO<sub>x</sub> fundamentally. The same gas composition as etching of a layer is applied. However, SiO<sub>x</sub> It is Six Ny to the mechanism in which a layer makes an ion assistant reaction a subject \*\*\*\*\*ing. A layer is F\*. It \*\*\*\*\*s based on the radical reaction mechanism used as the main etching kind, and is also an etch rate SiO<sub>2</sub>. It is quicker than a layer. This can be predicted to some extent also from the size relation of the binding energy between atoms being Si-F(553 kcal/mole) >Si-O joint (465 kJ/mol) >Si-N combination (440 kcal/mole).

[0006] In addition, although some difference appears in the value of the binding energy between atoms by the calculation method, they are a volume on R.C.Weast "Handbook of Chemistry and Physics", and 69th here. The data of a publication were quoted to ed. (1988) (CRC Press Co. \*\*, the U.S. Florida state).

[0007] By the way, in the manufacturing process of a silicon device, it is SiO<sub>x</sub>. There are some processes which require the high selective etching between a layer and a Six Ny layer. For example, SiO<sub>x</sub> Six Ny on a layer Etching of a layer is performed by patterning for specifying an isolation field

for example, in the LOCOS method etc. The above-mentioned etching is SiOx of a ground in the present condition that the pad oxide film (SiO<sub>2</sub> layer) is thin-film-ized in order to stop BAZU break length to the minimum. It is the process which requires high selectivity especially to a layer.

[0008] Moreover, in recent years, it follows on detailed-sizing of a device, and complication, and is Six Ny. The cases formed in places various as an etching halt layer for a layer preventing an etching damage are increasing in number, and it is Six Ny. It is SiOx on a layer. It will be necessary to carry out high selective etching of the layer. For example; Six Ny thin on the surface of a substrate in order to reduce the substrate damage at the time of over etching The layer intervenes or The gate insulator layer which has the so-called ONO (SiOx layer / Six Ny layer / SiOx layer) structure is formed, or It is Six Ny to the front face of a further or a gate electrode. SiOx performed on this when the laminating of the layer is carried out Etching of a layer is Six Ny. You have to stop certainly on the surface of a layer.

[0009] By the way, in order to perform high etching of selectivity between different material layers by which a laminating is carried out, it is desirable for a certain amount of difference to be in the value of the binding energy between atoms of both the material layer generally. However, SiOx A layer and Six Ny In the case of a layer, since Si-O combination and Si-N combination have the comparatively near value of the binding energy between atoms, the high selective etching between these both is essentially difficult.

[0010] Development of the technology for making this selective etching possible conventionally is furthered by every place.

[0011] Here, it is SiOx. It is Six Ny on a layer. There are some reports about the technology which \*\*\*\*\*'s a layer. for example, this invention person -- previously -- JP,61-142744,A -- setting -- CH two F2 with a small C/F ratio (ratio of C atomic number in a molecule, and F atomic number) etc. -- gas -- CO2 The technology using the etching gas mixed by 30 - 70% of mole ratio is indicated. The small gas of an C/F ratio is F\*. It is SiOx only by reunion. Although CFx+ (especially x= 3) which is the etching kind of a layer can be generated, it is a lot of CO\* to this system. It supplies and is F\*. It is CFx+, when it catches and removes in the form of COF. The amount of generation decreases and it is SiO<sub>2</sub>. The etch rate of a layer falls. On the other hand, it is Six Ny. F\* Since it can etch as a main etching kind, it is CO2. It is CFx+ by extensive addition. Even if it decreases, an etch rate hardly changes. Thus, the selectivity between both layers is obtained.

[0012] moreover, Proceeding of Symposium on Dry Process, volume [ 88th ] No. 7, and 86-94 pages (1987) -- a chemical dry etching system -- NF<sub>3</sub> Cl<sub>2</sub> FCl which is supplied and is generated in a gaseous phase by the microwave discharge -- using -- SiOx Upper Six Ny a layer is \*\*\*\*\*'ed -- technology is reported To Si-O combination containing ionic bond nature 55%, Si-N combination is 30% and the rate of covalent-bond nature is high. that is, SixNy F\* in which the property of the chemical bond in a layer carried out dissociation generation from near and FCl at it of the chemical bond in single crystal silicon (covalent bond), and Cl\* etc. -- a radical \*\*\*\*\*'s On the other hand, it is SiOx. Since these radicals hardly \*\*\*\*\*', either, the high selective etching of a layer becomes possible.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, SiOx It is Six Ny on a layer. Some reports are made about the technology which carries out selective etching of the layer. This is natural in a certain meaning which considers the etch rate of both layers. It is Six Ny by the mechanism which makes radical reaction a subject. At the process which \*\*\*\*\*'s, it is SiOx by the middle. If a layer is exposed, an etch rate will be because it falls inevitably.

[0014] However, there is a problem also in a Prior art. For example, since radical reaction is used in the process using above-mentioned FCl, anisotropy processing is essentially difficult.

[0015] On the other hand, it is Six Ny. It is SiOx on a layer. About the technology which carries out

selective etching of the layer, since it is difficult to secure selectivity compared with this reverse case, there are also few examples of a report. This is SiO<sub>x</sub> by the mechanism which makes an ion assistant reaction a subject. Even if it is \*\*\*\*\*ing the layer, in the system of reaction, the radical is surely generating, and it is Six Ny. It is because the etch rate of a ground goes up by this radical when it exposes.

[0016] The technology of realizing this using the high-density plasma to which the radical amount of generation was recently reduced by adoption of the new source of plasma is proposed. For example, Proceedings of the 43rd Symposium on Semiconductors and Integrated Circuits To Technology and p.54 (1992) C2 H6 The inductively coupled plasma (ICP=Induction Coupled Plasma) of gas is used. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formed by the LPCVD method SiO<sub>x</sub> formed of TEOS-CVD on the layer the connection which \*\*\*\*\*s a layer using C<sub>2</sub> F<sub>6</sub> (hexafluoro ethane), and laps with a gate electrode in part -- the example of a process which carries out opening of the hole is introduced Since the maceration of gas advances highly in high-density plasma, it is C<sub>2</sub> F<sub>6</sub>. CF+ with almost small ion formula weight It is decomposed and it is thought that this has contributed to etching. Moreover, C atom in the low fluorocarbon system polymer of the C/F ratio deposited at this time is Six Ny. It is SiO<sub>x</sub> from inner N atom. Since it is easy to combine with inner O atom, it is SiO<sub>x</sub>. It is Six Ny although removed on the surface of a layer. It deposits in a top. This is considered to be the achievement mechanism of selectivity.

[0017] Although this technology is quite promising, there is a fault of being hard to obtain the stable selectivity. For example, in the flat part, it is reported in infinity and the corner section that the selection ratio in an above-mentioned process is 20 or more. It is F\* generated as a result of the maceration of C<sub>2</sub> F<sub>6</sub> progressing highly with [ of this selectivity ] the rose within a field. It is thought that it is based on contribution. Then, this invention is Six Ny. SiO<sub>x</sub> which can secure a high selection ratio stably to a layer It aims at offering the dry etching method of a layer.

[0018]

[Means for Solving the Problem] For the dry etching method of this invention, it is proposed in view of the above-mentioned purpose, and ion density is 10<sup>11</sup> ion / cm<sup>3</sup>. Within the etching system which can generate the above plasma General formula C<sub>x</sub> F<sub>y</sub> (however, x and y are the natural numbers and fill the relation of y<=x +2.) The plasma of the etching gas which makes a subject the fluorocarbon system compound expressed is made to generate, and it is Six Ny. SiO<sub>x</sub> formed on the system material layer A system material layer is \*\*\*\*\*ed alternatively.

[0019] It is the thing of plasma by which a certain device for increasing the number of times of a collision of an electron and a gas atom compared with high-density plasma to the plasma of a conventional type is made here. The plasma of a conventional type impresses RF power for example, between parallel plate electrodes, and is excited by causing glow discharge, or supplying microwave to a waveguide and starting a microwave discharge. On the other hand, by using the microwave propagating mode in the magnetic field called the electron cyclotron resonance based on the interaction of for example, microwave electric field and a magnetic field, or whistler mode etc., high-density plasma promotes the maceration of gas highly, and attains high ion density.

[0020] This 10<sup>11</sup> ion / cm<sup>3</sup> As an example of plasma of having the above ion density, efficient consumer response plasma, helicon wave plasma, ICP (Inductively Coupled Plasma) and TCP (Transformer Coupled Plasma), hollow anode type plasma, helical resonator plasma, etc. are known.

[0021] moreover, the above-mentioned fluorocarbon system compound -- from the general formula -- obvious -- it is -- as -- it is an unsaturated compound This requirement can be satisfied by the shape of a chain, and any annular carbon frame. however, the multiple bond or the conjugate multiple bond which continued inevitably in the case of like [ chain ] when the carbon number increased to some extent -- not having -- it does not obtain, and when annular, structures, such as conjugate multiple bond, the condensed ring, many rings, a spiro ring, and a ring set, will be taken

[0022] As an example of the fluorocarbon system compound which satisfies these requirements A tetrafluoroethylene (C<sub>2</sub> F<sub>4</sub>), a hexafluoro butadiene (C<sub>4</sub> F<sub>6</sub>), A tetrafluoro cyclo propene (c-C three F<sub>4</sub>), a hexafluoro cyclobutene (c-C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>), Hexafluoro benzene (C<sub>6</sub> F<sub>6</sub>), OKUTA fluoro cycloheptatriene (c-C seven F<sub>8</sub>), OKUTA fluoro bicyclo [2, 2, 1] heptadiene (C<sub>7</sub> F<sub>8</sub>), etc. can be mentioned.

[0023] For this invention, ion density is 1011 ion / cm<sup>3</sup> again. SixNy by which was made to generate the plasma of the etching gas which makes a subject the fluorocarbon system compound expressed with a general formula C<sub>x</sub> F<sub>y</sub> (however, x and y are the natural numbers and fill the relation of y<=x+2.), and patterning was carried out to the predetermined configuration within the etching system which can generate the above plasma It is SiO<sub>x</sub>, using a system material layer as a mask. A system material layer is etched.

[0024] this invention uses hexafluoro benzene as the aforementioned fluorocarbon system compound further.

[0025]

[Function] The etching gas which makes a fluorocarbon system compound a subject is used, and they are ion density 1011 ion / cm<sup>3</sup>. If the above high-density plasma is formed, also under low voltage, the maceration of a fluorocarbon system compound will progress compared with the conventional RF plasma etc., and a lot of CF<sub>x</sub><sup>+</sup> (moreover, there is much x= 1) will generate efficiently. While this abundant ion is aided, it \*\*\*\*\*s at speed with a practical silicon compound layer.

[0026] However, this CF<sub>x</sub><sup>+</sup> of a lot of It follows and is a lot of F\*. It is Six Ny if it generates. It becomes the cause that the selectivity to a layer falls. Then, F\* superfluous in plasma in this invention Compared with C atomic number, a compound with few F atomic numbers, i.e., a fluorocarbon system compound with the large C/F ratio of a molecule, is used as a principal component of etching gas so that it may not generate. Since there are only many two pieces at the maximum [ the case of this invention / the C atomic number x ], it is simplified temporarily, and the F atomic number y is x CF<sub>x</sub><sup>+</sup> from one molecule. It is F\* when it thinks that it generated. The amount of generation will be called two pieces at the maximum.

[0027] This fluorocarbon system compound is used in this invention, and it is Six Ny. It is SiO<sub>x</sub> on a layer. Since a system material layer is \*\*\*\*\*ed, it is Six Ny. F\* with the high-density exposed surface of a layer There is no possibility of \*\*(ing). Therefore, Six Ny of a ground High ground selectivity is attained to a layer. This principle is Six Ny by which patterning was conversely carried out to the predetermined configuration. About a layer, it is SiO<sub>x</sub> under it. When it uses as an etching mask of a layer, it is completely the same, and high mask selectivity is attained.

[0028] By the way, although hexafluoro benzene (C<sub>6</sub> F<sub>6</sub>) is proposed as the above-mentioned fluorocarbon system compound especially in this invention, it is a shell in consideration of this having stability, the ease of acquisition, and the value of an C/F ratio as large as 1 etc. The former to C<sub>6</sub> F<sub>6</sub> SiO<sub>x</sub> The attempt which it is going to use for etching of a system material layer occurred. However, it is CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, if it can come and is independent as indicated by JP,1-60938,B, for example. CF<sub>2</sub><sup>+</sup> Since it generated in large quantities, polymer was formed and advance of an etching reaction was checked, it did not become practical use. It is CF<sub>4</sub> in order to check the polymerization of carbon system polymer in the above-mentioned official report. It is C<sub>6</sub> F<sub>6</sub> at the rate of 1:1. This problem is solved using mixed gas.

[0029] However, according to this invention, it is C<sub>6</sub> F<sub>6</sub>. It is CF<sub>x</sub><sup>+</sup> in high-density plasma. Since it dissociates, there is no possibility of making carbon system polymer depositing superfluously. And all combination between carbon - carbon cleaves temporarily, and they are six CF<sub>x</sub><sup>+</sup> from one molecule. If generated, F\* will not generate one piece, either and a theory top is Six Ny. High selectivity is attained to a system material layer. Moreover, the point that this high selective etching is realizable by the independent gas system can also be called merit of this invention from viewpoints, such as

stability and a controllability.

[0030]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is explained.

[0031] Example 1 this example is an owner magnetic field microwave plasma etching system and C6 F6. Gas is used and it is Si 3N4. SiO2 which has a ground film It is the example which \*\*\*\*\*ed the layer insulation film and carried out opening of the contact hole. This process is explained referring to drawing 1 .

[0032] First, it is Si 3N4 of 10nm of thickness for example, by the LPCVD method on the silicon substrate 1 in which the impurity diffusion field 2 was beforehand formed as shown in drawing 1 (a). The ground film 3 is formed, and it continues and is SiO2 of 1000nm of thickness by ordinary-pressure CVD. The layer insulation film 4 was formed. Furthermore, the above SiO2 On the layer insulation film 4, novolak system positive-type photoresist TSMR-V3 (; by TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. tradename) was applied, and the resist mask 5 which has the opening 6 with a diameter of 0.35 micrometers by the i line lithography and alkali development was formed.

[0033] This wafer is set on the wafer installation electrode of an owner magnetic field microwave plasma etching system, and it is SiO2 at the following conditions as an example. The layer insulation film 4 was \*\*\*\*\*ed.

C6 F6 Flow rate 20 SCCM gas pressure 0.65 Pa microwave power 1500 W (2.45 GHz)

RF bias power 200 W (800 kHz)

Wafer installation electrode temperature 20 \*\* [0034] It is C6 F6 by supplying big microwave power here and performing efficient consumer response electric discharge. Maceration advances and ion density is 1011 ion / cm3. The high-density plasma of order was generated. A lot of CF+ generated in this high-density plasma in the above-mentioned etching process SiO2 Etching of the layer insulation film 4 advanced at high speed. Moreover, Si 3N4 of a ground F\* superfluous in plasma even when the ground film 3 is exposed Since it is not generating, it is Si 3N4. The high selectivity of about 30 was attained to the ground film 3. Of course, the selectivity to the resist mask 5 was also good.

[0035] Six Ny which the contact hole 7 which has an anisotropy configuration as shown in drawing 1 (b) as a result of this etching exposes to the base It was formed without \*\*\*\*(ing) the ground film 3.

[0036] in addition, in this etching process, deposition of the carbon system polymer which is not illustrated is seen a little This carbon system polymer is SiO2. Although removed in the etching field of the layer insulation film 4 by the combustion operation of O atom by which spatter out is carried out from here, they are the surface protection of the resist mask 5, protection of the side-attachment-wall side of a contact hole 7, and Si 3N4. It contributed to protection of the exposed surface of the ground film 3 etc. .

[0037] However, it became to make a lot of carbon system polymer deposit like before anyway, and to bar advance of etching.

[0038] Next, a wafer is transferred to a plasma ashing device and it is O2 at the usual conditions.

Plasma ashing was performed, and as shown in drawing 1 (c), the resist mask 5 was removed. At this time, the carbon system polymer which had contributed to a surface protection or side-attachment-wall protection and which is not illustrated was also removed simultaneously.

[0039] Si 3N4 which finally exposed the wafer to the bottom of contact hole 4a as it was immersed in heat phosphoric-acid solution and shown in drawing 1 (d) Decomposition removal of the ground film 3 was carried out. The contact hole 7 which has a good anisotropy configuration was able to be formed without having made the impurity diffusion field 2 generate a damage, and making particle contamination cause in it by the above process.

[0040] It sets to self aryne contact processing for forming the gate electrode of TFT for loads of SRAM, and connection of a storage node, and example 2 this example is SiO2. It is etching of a layer

insulation film An ICP etching system and C6 F6 It is the example performed using gas. This process is explained referring to drawing 2 .

[0041] The composition of the wafer used as an etching sample by this example is shown in drawing 2 (a). This wafer is Si 3N4 for the gate oxide film 13 being formed of scaling on a silicon substrate 11, and protecting two gate electrodes 16 and this gate electrode 16 of a driver transistor from etching of a back process on this. Patterning of the etching halt layer 17 is carried out. The above-mentioned gate electrode 16 consists of a tungsten polycide film with which the laminating of the polysilicon contact layer 14 and the tungsten silicide (WSix) layer 15 was carried out to order from the lower layer side. the both-sides wall surface of the gate electrode 16 -- SiO2 from -- the becoming sidewall 18 is formed of the etchback process, and the impurity diffusion field 12 which has LDD structure is formed in the silicon substrate 11 by two ion implantations which used the above-mentioned gate electrode 16 and an above-mentioned sidewall 18 as the mask

[0042] In the whole surface of this wafer, it is SiO2 by CVD. The layer insulation film 19 accumulates and the resist mask 20 is further formed on this at the predetermined pattern. The above-mentioned resist mask 20 is applied in part on both the gates electrode 16, and it has the opening 21 which covers these staging areas. In the interior of this opening 21, it is SiO2. The contact hole which \*\*\*\*\*s the layer insulation film 19 and reaches an impurity diffusion field is formed.

[0043] The above-mentioned wafer is set in an ICP etching system, and it is SiO2 at the following conditions as an example. The layer insulation film 19 was etched.

C6 F6 Flow rate 20 SCCM gas pressure 0.65 PaRF power supply power 2500 W (2 kHz)  
RF bias power 50 W (1.8 MHz)

wafer installation electrode temperature 0 \*\* -- the ion density 1012 ion / cm3 generated within an ICP etching system in this process the high-density plasma of order -- CF+ SiO2 used as the main etching kind Etching of the layer insulation film 19 advanced. Consequently, it is SiO2 as shown in drawing 2 (b). The layer insulation film 19 and the gate SiO2 Some films 13 were removed, the contact hole 22 was completed, and still more nearly another sidewall 19a was formed on the sidewall 18 currently formed previously.

[0044] By the way, in the middle of this etching, it is Si 3N4. It is C6 F6, as it mentioned above also in the example 1 at this time, although the etching halt layer 17 was exposed. Maceration progresses highly and it is F\* in plasma. Since the amount of generation has decreased, it is Si 3N4. The selection ratio to the etching halt layer 17 was maintained greatly enough. Therefore, SiO2 on this high rank difference Etching of the layer insulation film 19 was also able to be performed without exerting a damage on the gate electrode 16.

[0045] the example of comparison -- here explains the example which formed self aryne contact of same SRAM, using an ICP etching system and two FC6 gas as an example of comparison over an example 2 First, the same wafer as what was shown in drawing 2 (a) is set in an ICP etching system, and it is SiO2 at the following conditions as an example. The layer insulation film 19 was \*\*\*\*\*ed.

[0046]

C2 F6 Flow rate 20 SCCM gas pressure 0.65 PaRF power supply power 2500 W (2 kHz)  
RF bias power 50 W (1.8 MHz)

Wafer installation electrode temperature 0 \*\* [0047] At this process, it is C2 F6. It is CF+ by efficient maceration. Although generated, of course, it is a lot of F\* simultaneously. It generates and is this F\*. Si 3N4 which is in the middle of etching and was exposed The selectivity to the etching halt layer 17 was reduced. Consequently, Si 3N4 \*\*\*\*(ed) as shown in drawing 3 The gate electrode 16 was also \*\*\*\*(ed) in part by the lower layer side of etching halt layer 17b, and the cross-section configuration

of Sidewalls 18b and 19b also deteriorated, respectively.

[0048] As mentioned above, although this invention was explained based on the example of two examples, this invention is not limited to these examples at all. For example, although efficient consumer response plasma and ICP were taken up as high-density plasma in the above-mentioned example, they are 1012 - 1013 ion / cm<sup>3</sup> in 1012 ion / cm<sup>3</sup>, and helicon wave plasma and TCP at hollow anode type plasma. The ion density of order is reported and these any may be used.

[0049] Fluorocarbon system compound C<sub>x</sub> F<sub>y</sub> used as etching gas Above-mentioned C<sub>6</sub> F<sub>6</sub> You may be what thing as long as it is the compound which cannot be restricted, can compound as long as the conditions of  $y \leq x + 2$  are fulfilled, can exist stably, and can moreover be easily introduced into an etching chamber by the gaseous state.

[0050] Moreover, as other examples of a process which can apply this invention, it is SiO<sub>2</sub> on the three-layer type gate insulator layer which has ONO (SiO<sub>x</sub>/Six Ny/SiO<sub>x</sub>) structure. There is etchback of a layer insulation film etc. This is Six Ny of gate insulator layer middle about etchback in this case, although it is a process for forming a sidewall in the side-attachment-wall side of a gate electrode. It can be made to stop with a high selection ratio on a film.

[0051] In addition, it cannot be overemphasized that etching conditions, the etching system to be used can change suitably.

[0052]

[Effect of the Invention] According to the dry etching method of this invention, conventionally, and in high-density plasma, the amount of generation of carbon system polymer can make etching dissociate highly the large fluorocarbon system compound of the C/F ratio which has not been used, and can use it now for it as a principal component of etching gas so that clearly also from the above explanation. [ too ] And this fluorocarbon system compound is F\* also under electric discharge dissociation conditions. It is SiO<sub>x</sub> in order not to generate superfluously. A system material layer and Six Ny It becomes possible to realize selective etching between system material layers with a high selection ratio.

[0053] Therefore, this invention is suitable for manufacture of the semiconductor device which is designed based on a detailed design rule and has high integration and high performance, and the value on the industry is very large.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Industrial Application] this invention relates to the method of etching, while securing a selection ratio greatly especially between a silicon-nitride system material layer and a silicon-oxide system material layer about the dry etching method applied in the manufacture field of a semiconductor device etc.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the typical cross section showing the example of a process which applied this invention to contact hole processing according to the order of a process. (a) is SiO<sub>2</sub>. The state where the resist mask was formed on the layer insulation film, (b) is SiO<sub>2</sub>. Etching of a layer insulation film is Six Ny. For the state stopped on the ground film, and (c), the state where the resist mask was removed by ashing, and (d) are Si 3N<sub>4</sub> in a contact hole. A ground film expresses the state where it was removed alternatively, respectively.

[Drawing 2] It is the typical cross section showing the example of a process which applied this invention to self aryne contact processing of SRAM according to the order of a process, and (a) is Six Ny to a front face. Two gate electrodes which have an etching halt layer are covered, and it is SiO<sub>2</sub>. The state where the layer insulation film was formed and the resist mask was formed further, and (b) express the state where the contact hole was formed, respectively, while a sidewall is formed.

[Drawing 3] It sets for the example of comparison of self aryne contact of SRAM, and is Six Ny. It is the typical cross section showing the state where the selectivity to an etching halt layer fell and the cross-section configuration of a gate electrode and a sidewall deteriorated.

### [Description of Notations]

- 1 11 ... Silicon substrate
- 2 12 ... Impurity diffusion field
- 3 ... Si 3N<sub>4</sub> Ground Film
- 4 19 ... SiO<sub>2</sub> Layer insulation film
- 5 20 ... Resist mask
- 6 21 ... Opening
- 7 22 ... Contact hole
- 13 ... Gate Oxide Film
- 16 ... Gate Electrode
- 17 ... Si 3N<sub>4</sub> Etching Halt Layer
- 18 19 ... Sidewall

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

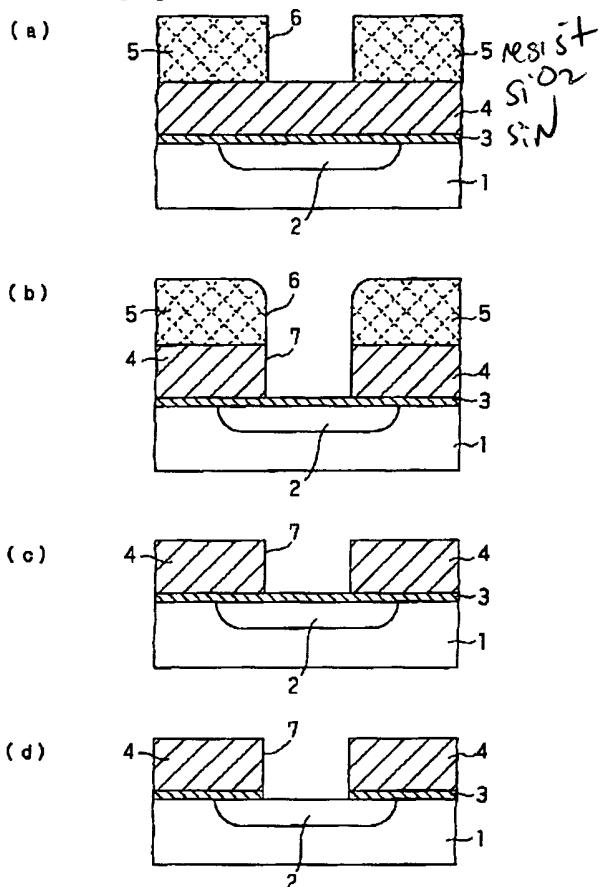
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

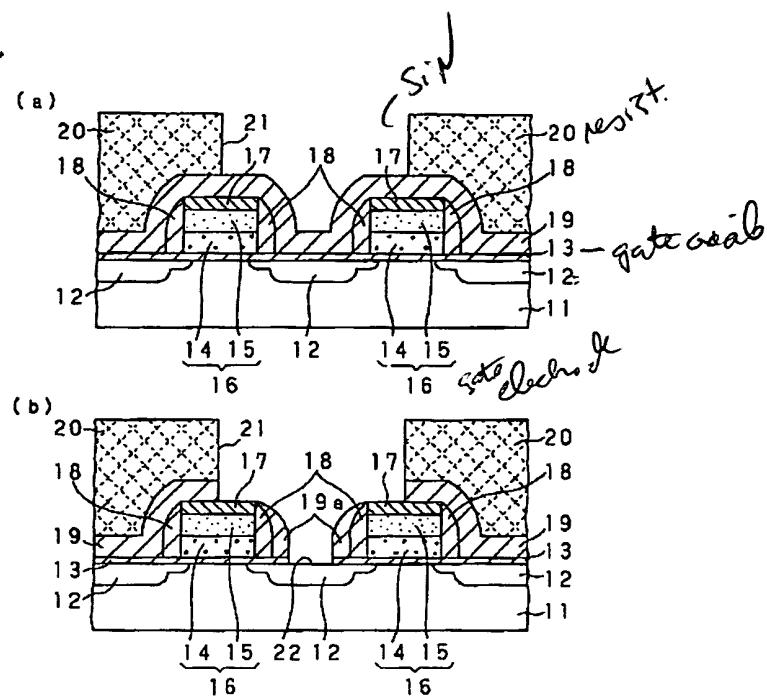
DRAWINGS

---

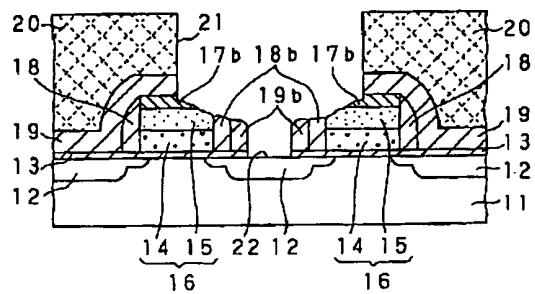
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-275568

(43)Date of publication of application : 30.09.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

(21)Application number : 05-060755

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.03.1993

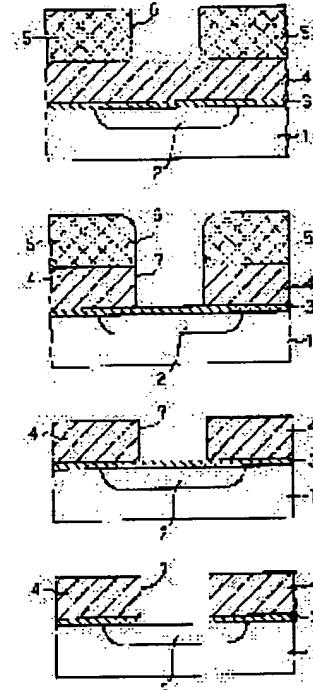
(72)Inventor : KADOMURA SHINGO

## (54) DRY ETCHING METHOD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To etch an SiO<sub>2</sub> layer by maintaining a high selection ratio against an Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer.

CONSTITUTION: In a dry etching device which can generate high-density plasma having an ion density of  $\geq 10^{11}$  ions/cm<sup>3</sup>, the fluorocarbon (FC) gas expressed by a general formula, C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> (where,  $y \leq x+2$ ), is used. Since the gas is highly dissociated in such high-density plasma as ECR plasma, etc., CF<sup>+</sup> can be efficiently generated from a C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> gas which only yields the deposition of a carbon polymer in the conventional RF plasma, etc., and an Si<sub>2</sub> interlayer insulating film 4 can be etched at a high speed. Since the FC gas has a high C/F ratio, F<sup>\*</sup> is not generated excessively and high selectivity can be obtained against a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> base film 3. When the SiO<sub>2</sub> layer is etched by using the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer as a mask, on the contrary, high mask selectivity is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3252518

[Date of registration]

22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51)Int CL<sup>5</sup>  
H 01 L 21/302識別記号  
F 9277-4M

F I

技術表示箇所

## 審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平5-60755

(22)出願日

平成5年(1993)3月19日

(71)出願人

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者

門村 新吾

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

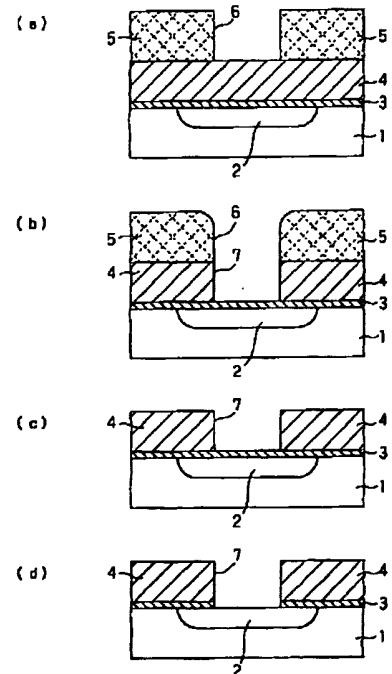
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

## (54)【発明の名称】 ドライエッティング方法

## (57)【要約】

【目的】  $\text{Si}_3\text{N}_4$  層に対して高選択性を維持しながら  $\text{SiO}_2$  層をエッティングする。

【構成】 イオン密度が  $10^{11}$  イオン/ $\text{cm}^3$  以上の高密度プラズマを生成できるドライエッティング装置内で、一般式  $C_x F_y$  (ただし、 $y \leq x+2$ ) で表されるフルオロカーボン (FC) ガスを用いる。ECRプラズマ等の高密度プラズマ中ではガスの解離が高度に進行するので、従来のRFプラズマ等では炭素系ポリマーの堆積しか起らなかった  $\text{C}_6 F_6$  ガスからも効率良く  $\text{CF}^+$  が生成し、 $\text{SiO}_2$  層間絶縁膜4を高速エッティングすることができる。一方、上記FCガスのC/F比が大きいので過剰な  $\text{F}^+$  が生成せず、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  下地膜3に対しては高選択性が得られる。逆に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  層をマスクとして  $\text{SiO}_2$  層をエッティングした場合には、高いマスク選択性が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン密度が $10^{11}$ イオン/ $\text{cm}^3$ 以上のプラズマを生成可能なエッティング装置内で、一般式 $\text{C}_x\text{F}_y$ （ただし、 $x, y$ は自然数であり、 $y \leq x+2$ の関係を満たす。）で表されるフルオロカーボン系化合物を主体とするエッティング・ガスのプラズマを生成させ、窒化シリコン系材料層の上に形成された酸化シリコン系材料層を選択的にエッティングすることを特徴とするドライエッティング方法

【請求項2】 イオン密度が $10^{11}$ イオン/ $\text{cm}^3$ 以上のプラズマを生成可能なエッティング装置内で、一般式 $\text{C}_x\text{F}_y$ （ただし、 $x, y$ は自然数であり、 $y \leq x+2$ の関係を満たす。）で表されるフルオロカーボン系化合物をフルオロカーボン系化合物を主体とするエッティング・ガスのプラズマを生成させ、所定の形状にパターニングされた窒化シリコン系材料層をマスクとして酸化シリコン系材料層のエッティングを行うことを特徴とするドライエッティング方法。

【請求項3】 前記フルオロカーボン系化合物がヘキサフルオロベンゼンであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のドライエッティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体装置の製造分野等において適用されるドライエッティング方法に関し、特に窒化シリコン系材料層と酸化シリコン系材料層との間で選択比を大きく確保しながらエッティングを行う方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン・デバイスにおける層間絶縁膜の構成材料としては、一般にシリコン化合物層、中でも酸化シリコン（ $\text{SiO}_x$ ；典型的には $x=2$ ）膜が広く用いられている。 $\text{SiO}_x$ 層間絶縁膜のドライエッティングは、時期的には $64\text{ KDRAM}$ の製造あたりから量産ラインでも適用されるようになった成熟した技術である。

【0003】上記ドライエッティングは、従来より $\text{CH}_F_3, \text{CF}_4/\text{H}_2$ 混合系、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$ 混合系、 $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CHF}_3$ 混合系等、フルオロカーボン系化合物を組成の主体とするエッティング・ガスが用いられてきた。これは、（a）フルオロカーボン系化合物に含まれるC原子が $\text{SiO}_x$ 層の表面で原子間結合エネルギーの大きいC-O結合を生成し、Si-O結合を切断したり弱めたりする働きがある、（b） $\text{SiO}_2$ 層の主エッティング種である $\text{CF}_x^+$ （典型的には $x=3$ ）を生成できる、さらに（c）エッティング反応系のC/F比（C原子数とF原子数の比）を制御することにより炭素系ポリマーの堆積量を最適化し、レジスト・マスクや下地材料層に対して高選択性が達成できる、等の理由にもとづいている。

【0004】なお、ここで言う下地材料層とは、主とし

てシリコン基板、ポリシリコン層、ポリサイド膜等のシリコン系材料層を指す。

【0005】一方、窒化シリコン（ $\text{Si}_x\text{N}_y$ ；特に $x=3, y=4$ ）もシリコン・デバイスに適用される絶縁膜材料である。 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層のドライエッティングにも、基本的には $\text{SiO}_x$ 層のエッティングと同様のガス組成が適用される。ただし、 $\text{SiO}_x$ 層がイオン・アシスト反応を主体とする機構によりエッティングされるのに対し、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層は $\text{F}^+$ を主エッティング種とするラジカル反応機構にもとづいてエッティングされ、エッティング速度も $\text{SiO}_2$ 層よりも速い。これは、原子間結合エネルギーの大小関係が $\text{Si}-\text{F}$ （ $553\text{ kcal/mole}$ ）> $\text{Si}-\text{O}$ 結合（ $465\text{ kJ/mol}$ ）> $\text{Si}-\text{N}$ 結合（ $440\text{ kcal/mol}$ ）であることからも、ある程度予測できる。

【0006】なお、原子間結合エネルギーの値には算出方法により若干の差が出るが、ここではR. C. Weast編“Handbook of Chemistry and Physics”, 69th ed. (1988年) (CRC Press社刊、米国フロリダ州)に記載のデータを引用した。

【0007】ところで、シリコン・デバイスの製造工程の中には、 $\text{SiO}_x$ 層と $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層との間の高選択性エッティングを要する工程が幾つかある。たとえば、 $\text{SiO}_x$ 層上における $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層のエッティングは、たとえばLOCOS法において素子分離領域を規定するためのパターニング等で行われる。上記エッティングは、バーズ・ピーク長を最小限に止めるためにパッド酸化膜（ $\text{SiO}_2$ 層）が薄膜化されている現状では、下地の $\text{SiO}_x$ 層に対して特に高い選択性を要するプロセスである。

【0008】また、近年ではデバイスの微細化、複雑化にともなって $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層がエッティング・ダメージを防止するためのエッティング停止層として色々な場所に形成されるケースが増えており、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層上で $\text{SiO}_x$ 層を高選択性エッティングする必要も生じている。たとえば、オーバーエッティング時の基板ダメージを低減させるために基板の表面に薄い $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層が介在されており、いわゆる $\text{ONO}$ （ $\text{SiO}_x$ 層/ $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層/ $\text{SiO}_x$ 層）構造を有するゲート絶縁膜が形成されていたり、さらにあるいはゲート電極の表面に $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層が積層されている場合には、この上で行われる $\text{SiO}_x$ 層のエッティングは $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層の表面で確実に停止しなければならない。

【0009】ところで、積層される異なる材料層の間で選択性の高いエッティングを行うためには、一般に両材料層の原子間結合エネルギーの値にある程度の差があることが望ましい。しかし、 $\text{SiO}_x$ 層と $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層の場合、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合と $\text{Si}-\text{N}$ 結合は原子間結合エネルギーの値が比較的近いため、これら両者間の高選択性エッティングは本質的に困難である。

【0010】従来よりこの選択エッチングを可能とするための技術の開発が各所で進められている。

【0011】ここで、 $\text{SiO}_x$ 層上で $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層をエッチングする技術については、幾つか報告がある。たとえば、本発明者は先に特開昭61-142744号公報において、C/F比(分子内のC原子数とF原子数の比)が小さい $\text{CH}_2\text{F}_2$ 等のガスに $\text{CO}_2$ を30~70%のモル比で混合したエッチング・ガスを用いる技術を開示している。C/F比の小さいガスは $\text{F}^+$ の再結合によってのみ $\text{SiO}_x$ 層のエッチング種である $\text{CF}_x^+$ (特に $x=3$ )を生成し得るが、この系へ大量の $\text{CO}^+$ を供給して $\text{F}^+$ を捕捉して $\text{COF}$ の形で除去すると、 $\text{CF}_x^+$ の生成量が減少して $\text{SiO}_x$ 層のエッチング速度が低下する。一方、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ は $\text{F}^+$ を主エッチング種としてエッチングできるので、 $\text{CO}_2$ の大量添加によって $\text{CF}_x^+$ が減少してもエッチング速度はほとんど変化しない。このようにして、両層の間の選択性が得られるわけである。

【0012】また、Proceeding of Symposium on Dry Process, 第88巻7号, 86~94ページ(1987年)には、ケミカル・ドライエッチング装置に $\text{NF}_3$ と $\text{Cl}_2$ とを供給し、マイクロ波放電により気相中に生成する $\text{FCI}$ を利用して $\text{SiO}_x$ 上の $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層をエッチングする技術が報告されている。 $\text{Si}-\text{O}$ 結合はイオン結合性を55%含むのに対し、 $\text{Si}-\text{N}$ 結合は30%であり、共有結合性の割合が高くなっている。つまり、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層中の化学結合の性質は、単結晶シリコン中の化学結合(共有結合)のそれに近く、 $\text{FCI}$ から解離生成した $\text{F}^+$ 、 $\text{Cl}^+$ 等のラジカルによりエッチングされる。一方、 $\text{SiO}_x$ 層はこれらのラジカルによってもほとんどエッチングされないので、高選択性エッチングが可能となるわけである。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、 $\text{SiO}_x$ 層の上で $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層を選択エッチングする技術については、幾つかの報告がなされている。これは、両層のエッチング速度を考えるとある意味では当然である。それは、ラジカル反応を主体とする機構により $\text{Si}_x\text{N}_y$ をエッチングする過程では、途中で $\text{SiO}_x$ 層が露出すれば必然的にエッチング速度は低下するからである。

【0014】しかし、従来の技術にも問題はある。たとえば上述の $\text{FCI}$ を利用するプロセスでは、ラジカル反応を利用しているために異方性加工が本質的に困難である。

【0015】一方、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層の上で $\text{SiO}_x$ 層を選択エッチングする技術については、この逆のケースに比べて選択性を確保することが難しいため、報告例も少ない。これは、イオン・アシスト反応を主体とする機構により $\text{SiO}_x$ 層をエッチングしていても、その反応系中

には必ずラジカルが生成しており、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ が露出した時点でのラジカルにより下地のエッチング速度が上昇してしまうからである。

【0016】最近になって、新しいプラズマ源の採用によりラジカルの生成量を低下させた高密度プラズマを用いてこれを実現する技術が提案されている。たとえば、Proceedings of the 43rd Symposium on Semiconductors and Integrated Circuits

10 Technology, p. 54(1992)には、 $\text{C}_2\text{H}_6$ ガスの誘導結合プラズマ(=ICP=Induction Coupled Plasma)を用い、LPCVD法により成膜された $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層の上でTEOS-CVD法により形成された $\text{SiO}_x$ 層を $\text{C}_2\text{F}_6$ (ヘキサフルオロエタン)を用いてエッチングし、ゲート電極に一部重なる接続孔を開口するプロセス例が紹介されている。高密度プラズマ中ではガスの解離が高度に進行するので、 $\text{C}_2\text{F}_6$ はほぼイオン式量の小さい $\text{CF}^+$ に分解され、これがエッチングに寄与しているものと考えられている。また、このとき堆積するC/F比の低いフルオロカーボン系ポリマーの中のC原子は、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 中のN原子よりも $\text{SiO}_x$ 中のO原子と結合しやすいので、 $\text{SiO}_x$ 層の表面では除去されるが、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 上では堆積する。これが、選択性の達成メカニズムであると考えられている。

【0017】この技術はかなり有望であるが、安定した選択性を得にくいという欠点がある。たとえば、上述のプロセスにおける選択性比は、平坦部において無限大、コーナー部では20以上と報告されている。かかる選択性の面内バラつきは、 $\text{C}_2\text{F}_6$ の解離が高度に進んだ結果生成する $\text{F}^+$ の寄与によるものと考えられる。そこで本発明は、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 層に対して安定に高選択性を確保することが可能な $\text{SiO}_x$ 層のドライエッチング方法を提供することを目的とする。

### 【0018】

【課題を解決するための手段】本発明のドライエッチング方法は、上述の目的に鑑みて提案されるものであり、イオン密度が $10^{11}$ イオン/ $\text{cm}^3$ 以上のプラズマを生成可能なエッチング装置内で、一般式 $\text{C}_x\text{F}_y$ (ただし、 $x, y$ は自然数であり、 $y \leq x+2$ の関係を満たす。)で表されるフルオロカーボン系化合物を主体とするエッチング・ガスのプラズマを生成させ、 $\text{Si}_x\text{N}_y$ 系材料層の上に形成された $\text{SiO}_x$ 系材料層を選択的にエッチングするものである。

【0019】ここで、高密度プラズマとは、従来型のプラズマに比べて電子とガス原子の衝突回数を増やすための何らかの工夫がなされているプラズマのことである。従来型のプラズマとは、たとえば平行平板電極間にRFパワーを印加してグロー放電を起こしたり、導波管へマイクロ波を供給してマイクロ波放電を起こすことにより

励起されるものである。これに対し、高密度プラズマは、たとえばマイクロ波電界と磁界の相互作用にもとづく電子サイクロトロン共鳴、あるいはホイッスラー・モードと呼ばれる磁界中のマイクロ波伝搬モード等を利用することにより、ガスの解離を高度に促進し、高いイオン密度を達成したものである。

【0020】かかる  $10^{11}$  イオン/ $\text{cm}^3$  以上のイオン密度を有するプラズマの具体例としては、ECRプラズマ、ヘリコン波プラズマ、ICP (Inductive LyCoupled Plasma)、TCP (Transformer Coupled Plasma)、ホール・アノード型プラズマ、ヘリカル共振器プラズマ等が知られている。

【0021】また、上記フルオロカーボン系化合物は、その一般式から自明であるように、不飽和化合物である。この要件は、鎖状あるいは環状のいずれの炭素骨格によっても満たすことができる。しかし、炭素数がある程度多くなれば鎖状の場合には必然的に連続した多重結合あるいは共役多重結合を持たざるを得ず、また環状の場合には共役多重結合、総合環、多環、スピロ環、環集合等の構造をとることになる。

【0022】かかる要件を満たすフルオロカーボン系化合物の一例としては、テトラフルオロエチレン ( $\text{C}_2\text{F}_4$ )、ヘキサフルオロブタジエン ( $\text{C}_4\text{F}_6$ )、テトラフルオロシクロプロペン ( $\text{c-C}_3\text{F}_4$ )、ヘキサフルオロシクロブテン ( $\text{c-C}_4\text{F}_6$ )、ヘキサフルオロベンゼン ( $\text{C}_6\text{F}_6$ )、オクタフルオロシクロヘプタトリエン ( $\text{c-C}_7\text{F}_8$ )、オクタフルオロビシクロ [2,2,1] ヘプタジエン ( $\text{C}_7\text{F}_8$ ) 等を挙げることができる。

【0023】本発明はまた、イオン密度が  $10^{11}$  イオン/ $\text{cm}^3$  以上のプラズマを生成可能なエッティング装置内で、一般式  $\text{C}_x\text{F}_y$  (ただし、 $x, y$  は自然数であり、 $y \leq x + 2$  の関係を満たす。) で表されるフルオロカーボン系化合物を主体とするエッティング・ガスのプラズマを生成させ、所定の形状にバーニングされた  $\text{Si}_x\text{N}_y$  系材料層をマスクとして  $\text{SiO}_x$  系材料層のエッティングを行うものである。

【0024】本発明はさらに、前記フルオロカーボン系化合物としてヘキサフルオロベンゼンを用いるものである。

【0025】

【作用】フルオロカーボン系化合物を主体とするエッティング・ガスを用いてイオン密度  $10^{11}$  イオン/ $\text{cm}^3$  以上の高密度プラズマを形成すると、低圧下でも従来のRFプラズマ等と比べてフルオロカーボン系化合物の解離が進み、大量の  $\text{CF}_x^+$  (しかも、 $x = 1$  が多い) が効率良く生成する。この豊富なイオンにアシストされながら、シリコン化合物層は実用的な速度でエッティングされる。

【0026】しかし、この大量の  $\text{CF}_x^+$  に伴って大量の  $\text{F}^+$  が生成すると、 $\text{Si}_x\text{N}_y$  層に対する選択性が低下する原因となる。そこで本発明では、プラズマ中に過剰の  $\text{F}^+$  が生成しないよう、C原子数に比べてF原子数が少ない化合物、すなわち分子のC/F比が大きいフルオロカーボン系化合物をエッティング・ガスの主成分として用いる。本発明の場合、F原子数yはC原子数xに比べて最大でも2個多いだけであるから、仮に単純化して1分子からx個の  $\text{CF}_x^+$  が生成したと考えると、 $\text{F}^+$  の生成量は最大でも2個ということになる。

【0027】本発明では、かかるフルオロカーボン系化合物を用いて  $\text{Si}_x\text{N}_y$  層上で  $\text{SiO}_x$  系材料層をエッティングするので、 $\text{Si}_x\text{N}_y$  層の露出面が高密度の  $\text{F}^+$  に曝される虞がない。したがって、下地の  $\text{Si}_x\text{N}_y$  層に対して高い下地選択性が達成されるわけである。この原理は、逆に所定の形状にバーニングされた  $\text{Si}_x\text{N}_y$  層を、その下の  $\text{SiO}_x$  層のエッティング・マスクとして用いた場合にも全く同じであり、高いマスク選択性が達成される。

【0028】ところで、本発明では上記フルオロカーボン系化合物として特にヘキサフルオロベンゼン ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) を提案するが、これは安定性、入手の容易さ、C/F比の値が1と大きいこと等を考慮したからである。従来から  $\text{C}_6\text{F}_6$  を  $\text{SiO}_x$  系材料層のエッティングに用いようとする試みはあった。しかし、たとえば特公平1-60938号公報にも記載されているように、これ単独では  $\text{CF}_3^+$  や  $\text{CF}_2^+$  が大量に生成してポリマーを形成してしまい、エッティング反応の進行が阻害されるため、実用にはならなかった。上記公報では、炭素系ポリマーの重合を阻害するために、 $\text{CF}_4$  を1:1の割合で  $\text{C}_6\text{F}_6$  に混合したガスを用いて、この問題を解決している。

【0029】しかし、本発明によれば、 $\text{C}_6\text{F}_6$  は高密度プラズマ中で  $\text{CF}^+$  にまで解離されるので、炭素系ポリマーを過剰に堆積させる虞がない。しかも、仮に炭素-炭素間の結合が全て開裂して1分子から6個の  $\text{CF}^+$  が生成したとすれば、 $\text{F}^+$  は理論上は1個も生成しないことになり、 $\text{Si}_x\text{N}_y$  系材料層に対して高い選択性が達成される。また、かかる高選択性エッティングを単独ガス系で実現できる点も、安定性、制御性等の観点から本発明のメリットと言える。

【0030】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0031】実施例1

本実施例は、有磁場マイクロ波プラズマ・エッティング装置と  $\text{C}_6\text{F}_6$  ガスを用い、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  下地膜を有する  $\text{SiO}_2$  層間絶縁膜をエッティングしてコンタクト・ホールを開口した例である。このプロセスを、図1を参照しながら説明する。

【0032】まず、図1(a)に示されるように、予め不純物拡散領域2の形成されたシリコン基板1上にたとえばPCVD法により層厚10nmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜3を形成し、続いて常圧CVD法により層厚1000nmのSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜4を形成した。さらに、上記SiO<sub>2</sub>層間絶縁膜4の上には、ノボラック系ポジ型フォトレジストTSMR-V3(東京応化工業社製;商品名)を塗布し、i線リソグラフィおよびアルカリ現像により直径0.35μmの開口部6を有するレジスト・マスク5を形成した。

【0033】このウェハを有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置のウェハ載置電極上にセットし、一例として下記の条件でSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜4をエッチングした。

C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> 流量	20 SCCM
ガス圧	0.65 Pa
マイクロ波パワー	1500 W (2.45 GHz)
RFバイアス・パワー	200 W (800 kHz)
ウェハ載置電極温度	20 °C

【0034】ここでは、大きなマイクロ波パワーを投入してECR放電を行うことにより、C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>の解離が進行し、イオン密度が10<sup>11</sup>イオン/cm<sup>3</sup>のオーダーの高密度プラズマが生成された。上記エッチング過程では、この高密度プラズマ中に生成する大量のCF<sup>+</sup>によりSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜4のエッチングが高速に進行した。また、下地のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜3が露出した時点でも、プラズマ中に過剰なF<sup>+</sup>が生成していないために、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜3に対して約30の高い選択性が達成された。もちろん、レジスト・マスク5に対する選択性も良好であった。

【0035】このエッチングの結果、図1(b)に示されるような異方性形状を有するコンタクト・ホール7が、その底面に露出するSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜3を浸触することなく形成された。

【0036】なお、このエッチング過程では、図示されない炭素系ポリマーの堆積が若干みられる。この炭素系ポリマーは、SiO<sub>2</sub>層間絶縁膜4のエッチング領域ではここからスパッタ・アウトされるO原子の燃焼作用により除去されるが、レジスト・マスク5の表面保護、コンタクト・ホール7の側壁面の保護、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜3の露出面の保護等に寄与した。

【0037】しかし、いざれにしても従来のように大量の炭素系ポリマーを堆積させてエッチングの進行を妨げることはなった。

【0038】次に、ウェハをプラズマ・アッキング装置に移設して通常の条件でO<sub>2</sub>プラズマ・アッキングを行い、図1(c)に示されるようにレジスト・マスク5を除去した。このとき、表面保護や側壁保護に寄与してい

た図示されない炭素系ポリマーも同時に除去された。

【0039】最後に、ウェハを熱リン酸水溶液に浸漬し、図1(d)に示されるように、コンタクト・ホール4aの底部に露出したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>下地膜3を分解除去した。以上のプロセスにより、不純物拡散領域2にダメージを発生させたり、またパーティクル汚染を惹起させることなく、良好な異方性形状を有するコンタクト・ホール7を形成することができた。

#### 【0040】実施例2

10 本実施例は、SRAMの負荷用TFTのゲート電極と記憶ノードの接続を形成するためのセルフアライン・コンタクト加工において、SiO<sub>2</sub>層間絶縁膜のエッチングをICPエッチング装置とC<sub>6</sub>F<sub>6</sub>ガスを用いて行った例である。このプロセスを、図2を参照しながら説明する。

【0041】本実施例でエッチング・サンプルとして用いたウェハの構成を、図2(a)に示す。このウェハは、シリコン基板11上に表面酸化によりゲート酸化膜13が形成され、この上でドライバ・トランジスタの2

20 本のゲート電極16、およびこのゲート電極16を後工程のエッチングから保護するためのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>エッチング停止層17がバーニングされたものである。上記ゲート電極16は、下層側から順にポリシリコン層14とタンクステン・シリサイド(WSix)層15とが積層されたタンクステン・ポリサイド膜からなるものである。ゲート電極16の両側壁面には、SiO<sub>2</sub>からなるサイドウォール18がエッチバック・プロセスにより形成されており、前述のゲート電極16およびサイドウォール18をマスクとした2回のイオン注入により、LD

30 D構造を有する不純物拡散領域12がシリコン基板11内に形成されている。

【0042】このウェハの全面には、たとえばCVD法によりSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜19が堆積され、さらにこの上にレジスト・マスク20が所定のパターンに形成されている。上記レジスト・マスク20は、両ゲート電極16上に一部かかり、これらの中间領域をカバーする開口部21を有している。この開口部21の内部で、SiO<sub>2</sub>層間絶縁膜19をエッチングして不純物拡散領域に至るコンタクト・ホールを形成するわけである。

40 【0043】上記ウェハをICPエッチング装置にセットし、一例として下記の条件でSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜19のエッチングを行った。

C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> 流量	20 SCCM
ガス圧	0.65 Pa
RF電源パワー	2500 W (2 kHz)
RFバイアス・パワー	50 W (1.8 MHz)
ウェハ載置電極温度	0 °C

この過程では、ICPエッチング装置内で生成されるイオン密度10<sup>12</sup>イオン/cm<sup>3</sup>のオーダーの高密度プラ

ズマにより、 $CF^+$  を主エッティング種とした  $SiO_2$  層間絶縁膜 19 のエッティングが進行した。この結果、図 2 (b) に示されるように、 $SiO_2$  層間絶縁膜 19 およびゲート  $SiO_2$  膜 13 の一部が除去されてコンタクト・ホール 22 が完成し、先に形成されていたサイドウォール 18 の上にはさらに別のサイドウォール 19a が形成された。

【0044】ところで、このエッティングの途中では  $Si_3N_4$  エッティング停止層 17 が露出するが、このとき実施例 1 でも上述したように  $C_6F_6$  の解離が高度に進んでプラズマ中の  $F^+$  生成量が少なくなっているため、 $Si_3N_4$  エッティング停止層 17 に対する選択性が十分に大きく維持された。したがって、かかる高段差上の  $SiO_2$  層間絶縁膜 19 のエッティングも、ゲート電極 16 にダメージを及ぼすことなく行うことができた。

#### 【0045】比較例

ここでは、実施例 2 に対する比較例として、ICP エッティング装置と  $C_2F_6$  ガスを用いて同様の SRAM のセルフアライン・コンタクトを形成した例について説明する。まず、図 2 (a) に示したものと同じウェハを ICP エッティング装置にセットし、一例として下記の条件で  $SiO_2$  層間絶縁膜 19 をエッティングした。

#### 【0046】

$C_2F_6$ 流量	20 SCCM
ガス圧	0.65 Pa
RF 電源パワー	2500 W (2 kHz)
RF バイアス・パワー	50 W (1.8 MHz)

z)

ウェハ載置電極温度 0 °C

【0047】この過程では、 $C_2F_6$  の高効率解離により  $CF^+$  がもちろん生成するが、同時に大量の  $F^+$  も生成し、この  $F^+$  がエッティング途中で露出した  $Si_3N_4$  エッティング停止層 17 に対する選択性を低下させた。この結果、図 3 に示されるように、浸触された  $Si_3N_4$  エッティング停止層 17b の下層側でゲート電極 16 も一部浸触され、サイドウォール 18b, 19b の断面形状もそれぞれ劣化した。

【0048】以上、本発明を 2 例の実施例にもとづいて説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。たとえば、上述の実施例では、高密度プラズマとして ECR プラズマおよび ICP を採り上げたが、ホローアノード型プラズマでは  $10^{12}$  イオン/ $cm^3$  、ヘリコン波プラズマや TCP では  $10^{12} \sim 10^{13}$  イオン/ $cm^3$  のオーダーのイオン密度が報告されており、これらのいずれを利用しても良い。

【0049】エッティング・ガスとして用いられるフルオロカーボン系化合物  $C_xF_y$  も、上述の  $C_6F_6$  に限られるものではなく、 $y \leq x + 2$  の条件を満たす限りにおいて合成が可能であり、安定に存在でき、しかも容易に気体状態でエッティング・チャンバ内へ導入できる化合物

であれば、いかなるものであっても構わない。

【0050】また、本発明が適用可能な他のプロセスとしては、ONO ( $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$ ) 構造を有する 3 層型ゲート絶縁膜上における  $SiO_2$  層間絶縁膜のエッチャック等がある。これは、ゲート電極の側壁面にサイドウォールを形成するためのプロセスであるが、この場合、エッチャックをゲート絶縁膜中間の  $Si_3N_4$  膜上で高選択性をもって停止させることができる。

【0051】この他、エッティング条件、使用するエッティング装置等が適宜変更可能であることは、言うまでもない。

#### 【0052】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明のドライエッティング方法によれば、従来は炭素系ポリマーの生成量が多すぎてエッティングには使用できなかった C/F 比の大きいフルオロカーボン系化合物を高密度プラズマ中で高度に解離させ、エッティング・ガスの主成分として用いることができるようになる。しかも、かかるフルオロカーボン系化合物は、放電解離条件下でも  $F^+$  を過剰に生成しないため、 $SiO_2$  系材料層と  $Si_3N_4$  系材料層との間の選択性を高選択性をもって実現することが可能となる。

【0053】したがって、本発明は微細なデザイン・ルールにもとづいて設計され、高集積度および高性能を有する半導体装置の製造に好適であり、その産業上の価値は極めて大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明をコンタクト・ホール加工に適用したプロセス例をその工程順にしたがって示す模式的断面図であり、(a) は  $SiO_2$  層間絶縁膜上にレジスト・マスクが形成された状態、(b) は  $SiO_2$  層間絶縁膜のエッティングが  $Si_3N_4$  下地膜上で停止した状態、(c) はレジスト・マスクがアッシングにより除去された状態、(d) はコンタクト・ホール内の  $Si_3N_4$  下地膜が選択的に除去された状態をそれぞれ表す。

【図 2】本発明を SRAM のセルフアライン・コンタクト加工に適用したプロセス例をその工程順にしたがって示す模式的断面図であり、(a) は表面に  $Si_3N_4$  エッティング停止層を有する 2 本のゲート電極を被覆して  $SiO_2$  層間絶縁膜が形成され、さらにレジスト・マスクが形成された状態、(b) はサイドウォールが形成されながらコンタクト・ホールが形成された状態をそれぞれ表す。

【図 3】SRAM のセルフアライン・コンタクトの比較例において、 $Si_3N_4$  エッティング停止層に対する選択性が低下し、ゲート電極とサイドウォールの断面形状が劣化した状態を示す模式的断面図である。

#### 【符号の説明】

50 1, 11 . . .シリコン基板

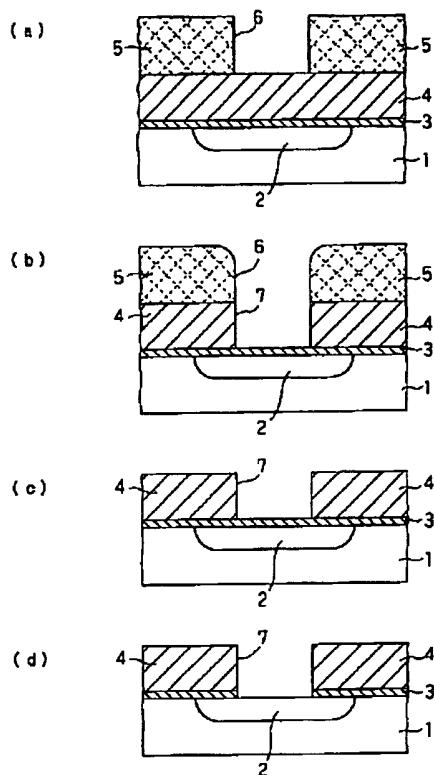
11

2, 12 … 不純物拡散領域  
 3 …  $\text{Si}_3\text{N}_4$  下地膜  
 4, 19 …  $\text{SiO}_2$  層間絶縁膜  
 5, 20 … レジスト・マスク  
 6, 21 … 開口部

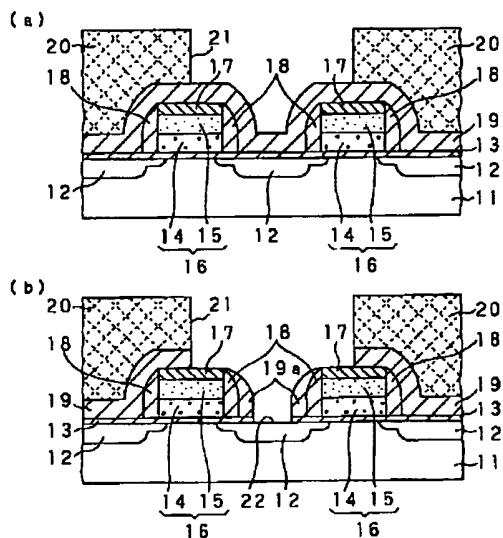
12

7, 22 … コンタクト・ホール  
 13 … ゲート酸化膜  
 16 … ゲート電極  
 17 …  $\text{Si}_3\text{N}_4$  エッチング停止層  
 18, 19 … サイドウォール

【図1】



【図2】



【図3】

